

単純流体の相分離のダイナミクス

分子動力学と現象論的方程式の数値積分の比較

古川 浩

山口大学教育学部

(September 25, 1996)

／始めに／二次元相分離のダイナミクスにおいて、計算機シミュレーションの方法によって結果が違うという、多少気になることがある。低粘性流体の相分離において、相分離したドメインの平均サイズ等を表す特徴的長さ R の時間発展は長時間極限では次元解析によって $R \propto t^{2/3}$ と予想できる [1]。二次元のシミュレーションによってこれを確認出来る。シミュレーションの方法はいろいろある。それらは二つに大別することが出来る。その一 流体方程式に基づく方法 [2]- [4]、格子気体 [5]- [7]、あるいは速度場も含めたモンテカルロ法 [8] 等、統計的な性質を全部あるいは部分的に取り込んだモデルによる。この場合、 $R \propto t^{2/3}$ が成立する。その二 分子動力学 (MD) の方法 [9]- [13]。この方法ではこれまでに $R \propto t^{2/3}$ が成立していない。方法論の違いで、結果が異なる原因として次のことを検討する必要がある：

1. 二次元では流体方程式が本当に有効か？もし有効でなければ流体方程式を基にした $R \propto t^{2/3}$ は成立しない。
2. 従来のMDにおけるシステムサイズは十分大きくなく、MDがまだ流体のダイナミクスを十分表現していないのではないか？
3. ニュートンの運動方程式から流体方程式を導く場合、それを数値積分によって行えば原理的な困難を伴いはしないか。すなわち多粒子系のカオスの取り扱いが問題。

特に興味あるものは第三のものである。ここでは主としてこれに焦点を当てて検討する。第一第二の問題も無意味ではないが、これらは従来から考えられたことである。

／相分離の時間発展と次元解析／流体の種々の動的な現象に対し、次元解析が有効であることは周知の事実である。相分離においてもまた同様である。表面 (界面) 張力が相分離の駆動力である場合に次元解析を適用してみよう。系の動的性質を決める物理量は表面張力 σ のほか、(動的) 粘性係数 ν および質量密度 ρ を採用することが出来る。これらの次元は基本的な質量、長さ、時間の次元 $[m]$, $[l]$, $[t]$ を用いてそれぞれ

$$[\sigma] = [m][l]^{3-d}[t]^{-2}, \quad [\nu] = [l]^2[t]^{-1}, \quad [\rho] = [m][l]^{-d}. \quad (1)$$

とあらわされる。これから $[m]$ を消去して長さの次元と時間の次元の関係を

$$[l]/[t]^a = A. \quad (2)$$

のような形にすることが出来る。ただし三つの関係式から導くため、 a や A はユニークに決まらない。このうち粘性を含まないものが

$$[l] = \left(\frac{\sigma}{\rho}\right)^{1/3} [t]^{2/3}. \quad (R \propto t^{2/3}) \quad (3)$$

であり、低粘性流体の $t^{2/3}$ 則になっている。また慣性項を含まないものは σ/ν から

$$R \sim \sigma t / (\rho \nu)$$

を与える [14]。同じように $\sigma \times \nu$ を作れば $R \sim (\sigma \nu / \rho)^{1/5} t^{3/5}$ を得る。最後のものは一旦成長したドメインが残留運動エネルギーによって再分裂しながら成長する場合に対応する [15]。しかしこのようなプロセスが頻繁に起こることはないであろう。またシミュレーションでも再分裂らしい証拠は見られなかった。表面張力が相分離の駆動力になり得ない場合は熱揺らぎが駆動力になる。その場合も同様な手続きで

$$[k_B T] = [m][l]^2[t]^{-2}. \quad (4)$$

$$[l] = \left(\frac{k_B T}{\rho} \right)^{1/(d+2)} [t]^{2/(d+2)}. \quad (5)$$

$$R = \left(\frac{k_B T}{\rho} \right)^{\alpha/(d+2)} \nu^{(1-\alpha)/2} t^{1/2\{1-(d-2)\alpha/(d+2)\}}. \quad (6)$$

のようになる。ただし適当な α を決めなければならない。

／分子動力学／まず分子動力学の結果を示そう。分子動力学の方法としては最も簡単な Veret の方法 [16] を用いた。すなわち通常のニュートンの運動方程式を次のように時間反転対称な形で差分化する：

$$\frac{\mathbf{r}(t + \Delta t) + \mathbf{r}(t - \Delta t) - 2\mathbf{r}(t)}{\Delta t^2} = \mathbf{F}(t), \quad (7)$$

多粒子系の場合も基本的には同じである。粒子間力として次の簡単化したものを採用した。

$$\begin{aligned} \mathbf{F}_{A,B}(\mathbf{r}) &= 5 \frac{\mathbf{r}}{r} (r - 1), \quad \text{for } r < 1.44, \\ &= 0, \quad \text{for } r > 1.44, \end{aligned} \quad (8)$$

$$\begin{aligned} \mathbf{F}_{A,A}(\mathbf{r}) = \mathbf{F}_{B,B}(\mathbf{r}) &= \frac{\mathbf{r}}{r} (r - 1), \quad \text{for } r < 1.2, \\ &= -\frac{\mathbf{r}}{r} (r - 1), \quad \text{for } 1.2 \leq r \leq 1.44, \\ &= 0, \quad \text{for } r > 1.44, \end{aligned} \quad (9)$$

Lennard-Jones タイプのポテンシャルも試してみたが、同じ時間刻み Δt に対して数値誤差が大きく効率が悪かった。粒子数の大きさは 256^2 (研究会では一桁多く言ってしまい混乱させました。申し訳ない) で、組成は 1 対 1 である。初期分布はランダムに粒子の種類を選び格子定数 1 の格子点に置いたものである。時間の刻みは $\Delta t = 1/2 \sim 1/150$ について行った。得られた結果は著しい Δt 依存性を示した。この事については後で説明するとして、まず $\Delta t = 1/60$ の場合の結果を示そう。系の温度は次で与えられる

$$T = \frac{1}{2k_B} \langle v_x^2 + v_y^2 \rangle, \quad (10)$$

シミュレーションは温度一定とエネルギー一定の二つの条件で行った。温度一定の条件は速度の単純な再定義：

$$\mathbf{v}(t + \Delta t) = \sqrt{\frac{T_0}{T(t)}} [\mathbf{v}(t) + \mathbf{F}(t + \Delta t)\Delta t], \quad (11)$$

により $k_B T = 0.05^2 - 0.9^2$ の範囲で行った。エネルギー一定では粒子の初速度はゼロと選んだ。最終的な温度はほぼ 0.18 であった。系の特徴的な長さを次のように計算した：

$$S_k(t) = \sum_{i \neq j} p_i p_j \exp ik(\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j), \quad (12)$$

$$1/R(t) = \left(\frac{\int k^m S_k(t) dk}{\int S_k(t) dk} \right)^{1/m}. \quad (13)$$

R の時間依存性を特徴づける指数 a は最小二乗法によって求めた：

$$I = \sum_t \left(\log \frac{R(1)}{R(t)} + a \log \frac{t+b}{1+b} \right)^2. \quad (14)$$

$$\delta_a I = \delta_b I = 0, \quad (15)$$

図 1 に温度と指数 a の関係を示した。一つの矩形は $M = -1, 0, 1$ のデータを合わせたもので、塗りつぶした正方形があるものは温度一定の条件で、塗りつぶした丸があるものはエネルギー一定の場合である。低温側で a が小さくなるのは固化のため、高温側のそれは臨界点のためである。臨界温度は 0.7^2 程度と推測される。流体での指数 a がほぼ $2/3$ に等しいこと

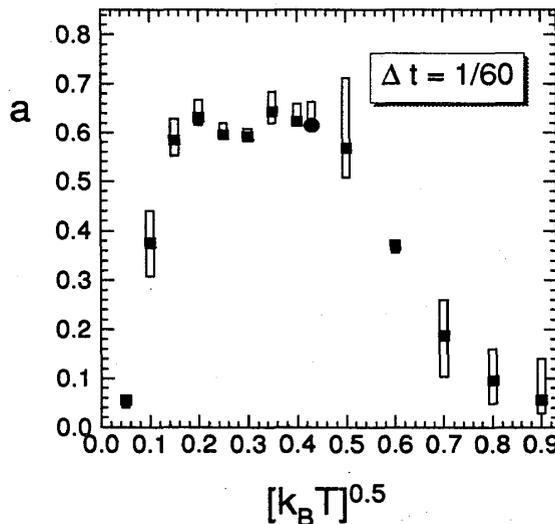


Fig.1

がわかる。

／動力学における誤差／ $\Delta t = 1/60$ と選んだ上の結果はほぼ $a = 2/3$ を満足するものである。しかし Δt が変われば a の値も変化する。 $\Delta t = 1/2$ から $1/150$ まで変化させて a の値を調べた。 a の値は $1/3$ から $2/3$ の間を移り変わる。ここではこの結果を定性的に説明しよう。そのために次の事実に着目する。すなわち多粒子系の運動は本質的にカオスを含む。これを定性的に理解するには次のように考えればよい。粒子と粒子の衝突は凸面での

光線の反射に似ている。凸面での反射では入射角のわずかな変化が拡大される。この拡大は衝突の度に繰り返され、指数関数的に増大する。この性質がいわゆるカオスの性質を生み出す。したがって、差分による軌道のずれはこのカオス的振る舞いに乗ってランダムさを帯びる。それゆえ元の差分方程式は真の運動方程式と見かけのランダム項 W の和となる：

$$\frac{dv(t)}{dt} = F(t) + W(t). \quad (16)$$

W の原因は数値的なものだが、 $W(t)$ がランダム変数であれば上の方程式はランジュバン型方程式であり、その性質はよく知られている。まず速度の再定義をしない場合を考えよう。この場合、数値積分が厳密であればエネルギー一定となるはずであるが、実際には W のため系は温められる。いろいろな Δt に対する系の温度と時間の関係を図2に示す。

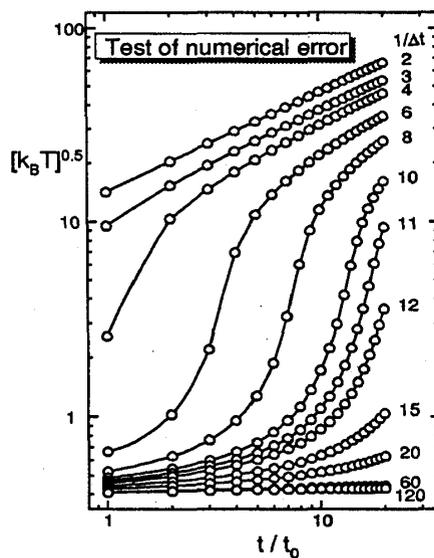


Fig.2

$T \gg T_c$ に対しては粒子間の相互作用は無視できる。すると上の式で右辺第一項は無視できる。その結果 W がランダム力と仮定すれば v^2 すなわち系の温度は時間の平方 \sqrt{t} に比例して増加する。この結果はシミュレーションと一致する。小さい Δt に対しても数値積分による加熱は常におこっている。これは粒子系のカオスに基づくものである。次に温度一定の場合を考えよう。この場合系を冷却することになる。冷却は全ての粒子に対して独立に行われる。その結果、個々の粒子が減衰係数を持つ。そのため、冷却によって巨視的な速度場はナビアストークス型方程式ではなくランジュバン型方程式であらわされる。この減衰係数 γ は通常の揺動散逸定理によって W と結びついており、その大きさは Δt と t の両方に依存し、 Δt と t が大きくなれば γ も大きくなる。慣性項を無視したランジュバン方程式を次元解析すれば指数 $a = 1/3$ が得られる。したがって一般的に Δt や t が大きくなれば a は $1/3$ に近づくことが理解できる。逆に小さくなれば a は低粘性流体の値 $2/3$ に近づく。図3はシミュレーションの結果であり予想通りになっている。カオティックな分子運動は系の熱力学的な性質のために必要欠くことの出来ないものである。しかしまたカオティックな分子運動は数値積分において制御出来ないエラーをもたらす。このエラーは少なくとも流体のダイナミクスにおいては多体系の統計的性質として処理出来るものではない。相分離のダイナミクスは界面の大きさを減少させるように進行する。このような運動は小さな擾乱に対して少なくとも局所的に安定である。したがってあらかじめ統計処理を行った現象論的モデルではMDのような数値誤差の飛躍的な拡大は見られず、計算はMDに比べてより取り扱いや

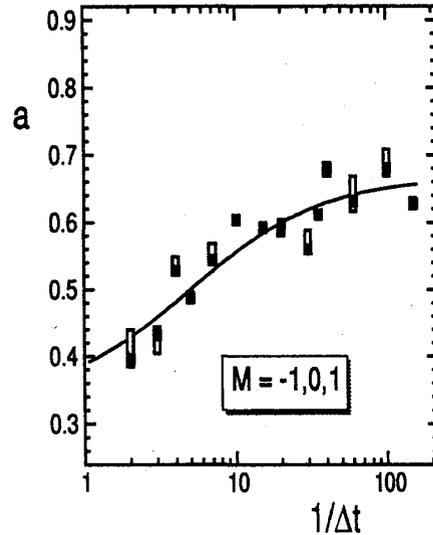


Fig.3

すい。

／現象論的方程式／流体方程式を基にした、現象論的モデル(たとえば [17]) で同じ相分離をシミュレートしてMDとの比較を試みよう。二成分 (A、B) に対してそれぞれの粒子数密度を n_A, n_B とし

$$\psi \equiv n_A - n_B, \quad n \equiv n_A + n_B. \quad (17)$$

を導入する。また \mathbf{v} を流体の速度場とすれば、二成分流体のヘルムホルツの自由エネルギーとして

$$F = \int \left(\frac{\rho}{2} v^2 + \frac{1}{2} \chi^{-1} (n - n_0)^2 + \frac{g}{2} |\vec{\nabla} \psi(\mathbf{r})|^2 + \frac{a}{2} \psi^2 + \frac{b}{4} \psi^4 \right) d\mathbf{r}. \quad (18)$$

を仮定する。その時 n, ψ, \mathbf{v} に対する方程式は

$$\frac{dn}{dt} = -\vec{\nabla} \cdot \mathbf{j}_n, \quad \frac{d\psi}{dt} = -\vec{\nabla} \cdot \mathbf{j}_\psi, \quad (19)$$

$$\mathbf{j}_n = n\mathbf{v} - L_n \vec{\nabla} \mu_n^*, \quad \mu_n^* \equiv \frac{\delta F}{\delta n}, \quad (20)$$

$$\mathbf{j}_\psi = \psi\mathbf{v} - L_\psi \vec{\nabla} \mu_\psi, \quad \mu_\psi \equiv \frac{\delta F}{\delta \psi}, \quad (21)$$

$$\rho \frac{d\mathbf{v}}{dt} = -\rho(\mathbf{v} \cdot \vec{\nabla})\mathbf{v} + \eta \nabla^2 \mathbf{v} - \vec{\nabla} P. \quad (22)$$

最後のナビアーストークス方程式は温度一定のもとでは Gibbs-Duhm の関係式を用いて

$$\rho \frac{d\mathbf{v}}{dt} = -\rho(\mathbf{v} \cdot \vec{\nabla})\mathbf{v} + \eta \nabla^2 \mathbf{v} - n \vec{\nabla} \mu_n - \psi \vec{\nabla} \mu_\psi, \quad (\text{温度一定}) \quad (23)$$

と変換できる。また

$$\mu_n \equiv \frac{\delta F^{(0)}}{\delta n} = \chi^{-1}(n - n_0), \quad \mu_\psi \equiv \frac{\delta F}{\delta \psi} = -g\nabla^2\psi - \psi + \psi^3, \quad (24)$$

である。流体の圧縮率 χ が十分小さい場合、これらの方程式は非圧縮性流体の運動を記述する。上の一連の方程式は次の性質を持つことを示すことができる。(1) 自由エネルギーは増加しない。(2) 非線型の駆動力が有効である場合二次元では慣性項の長波長部分が無視出来ない。前者は巨視的な方程式が満たすべき条件である。後者は二次元流体における成長則に大きい影響を与える。

上の現象論的方程式をオイラー法で数値積分することによって低粘性の二次元二元非圧縮性流体の相分離を調べた。256²のメッシュでシミュレートした結果は従来通り $R \propto t^{2/3}$ を再現した。この場合のレイノルズ数は1000以上であった。最後にMDと現象論的方法の初期条件依存性の違いを示そう。

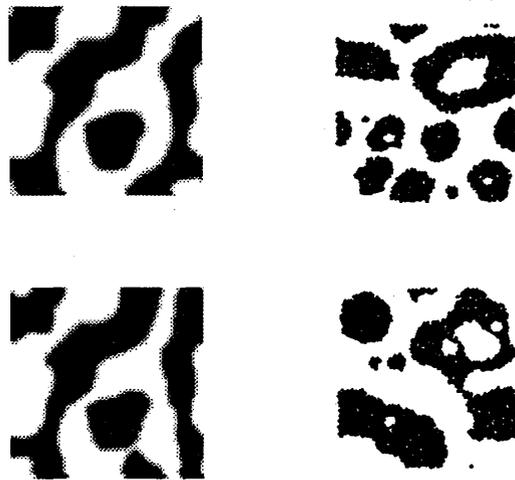


Fig.4

図4はそれぞれ現象論的方程式の数値積分とMDによる相分離パターンの例である。両方とも64²のシステムサイズで、時間は両方ではほぼ同じ大きさのクラスターになる場合を示した。ただし物理的にはこのスケールの比較は無意味である。現象論モデル (左) : 上と下の違いは初期条件による。違いはただ一つのセルの ψ の値に0.1の差をつけたことである。この結果生じたパターンにわずかな違いが見られる。この違いはしかし ψ の値の差が0.001程度以下になれば識別出来なかった。現象論モデルの数値計算では倍精度と単精度で結果に違いは見られない。MD (右) : 温度を $T = 0.2^2$ にセット。上と下の初期条件の違いは極めてわずかである。すなわちたった一つの粒子の初期速度に 10^{-10} の差を与えた。しかしこの結果、生じたパターンは大きく違っている。

／結論／ 計算機が身近になり誰でも簡単にシミュレーション出来るようになった。しかし分野によっては数値計算の問題点が十分明確になっているとは限らない。ここで行ったMDにおいて、粒子半径 \approx 粒子間隔 ≈ 1 として、大雑把な評価で、誤差は一回の衝突で約3倍に拡大される。この結果、一粒子当たりわずか数十回の衝突で倍精度の桁数が意味をなさなくなる。数値計算では必ず切り捨てが起こり、誤差と無縁ではありえない。精度保証付き計算方法もあるがこれは実用的ではない。シミュレーションにおいて一番の問題点はカオティックな振る舞いをいかに処理するかということである。それゆえ現象論的モデルは当分の間重要な位置を占めるだろう。ただカオティックな性質は必ずしも統計的な振る舞いに敏感ではなく、誤差の影響を吟味しながら計算すれば、MDは有効な方法である。

REFERENCES

- [1] H. Furukawa, *Adv. Phys.* **34**, 703 (1984); H. Furukawa, *Phys. Rev.* **A31**, 1103 (1985); *Physica A* **204**, 237 (1994).
- [2] O.T. Valls and G.F. Mazenko, *Phys. Rev. B* **38**, 11643 (1988).
- [3] J.E. Farrel and O.T. Valls, *Phys. Rev. B* **40** 7027 (1989); **42**, 2353 (1990).
- [4] Y. Wu, F. J. Alexander, T. Lookman, and S. Chen, *Phys. Rev. Lett.*, **74**, 3852 (1995).
- [5] F. I. Alexander, S. Chen, and D.W. Grunau, *Phys. Rev. B* **48**, 634 (1993).
- [6] S. Bastea and J. L. Lebowitz, *Phys. Rev. E* **52**, 3821 (1995).
- [7] W.R. Osborn, E. Orlandini, M.F. Swift, J.M. Yeomans, and J.R. Banavar, *Phys. Rev. Lett.* **75**, 4031 (1995).
- [8] P.B.S. Kumar and M. Rao, *Phys. Rev. Lett.*, **77**, 1067 (1996).
- [9] W.J. Ma, A. Maritan, J. Banavar, and J. Koplik, *Phys. Rev. A* **45**, 5347 (1992).
- [10] E. Valasco and S. Toxvaerd, *Phys. Rev. Lett.* **71**, 388 (1993).
- [11] P. Ossadnik, M.F., Gryre, H.E. Stanley, and S. Glotzer, *Phys. Rev. Lett.* **72**, 2498 (1994).
- [12] G. Leptoukh, B. Strickland, and Roland, *Phys. Rev. Lett.* **74**, 3636 (1995).
- [13] F.F. Abraham, S.W. Koch, and R.C. Desai, *Phys. Rev. Lett.* **49**, 923 (1982).
- [14] E.D. Siggia, *Phys. Rev. A* **20**, 595 (1979).
- [15] この点を含め、全ての内容は *Phys. Rev. E* に投稿中。
- [16] See, for example, *Computer Simulations Using Particles*, edited by P.W. Hockny and J. W. Eastwood (McGraw Hill, New York, 1981).
- [17] K. Kawasaki, *Ann. Phys. (N.Y.)* **61**, 1 (1970).
B.I. Halperin, P.C. Hohenberg, and E. D. Siggia, *Phys. Rev. Lett.* **32**, 1289 (1974).
see also [3].